

XP 002150/07

AN - 1988-261810 [37]  
AP - JP19870039586 19870223  
CPY - TOKE  
DC - E11 E12 G06 P75  
FS - CPI;GMPI  
IC - B41M5/26 ; C09B47/00 ; G11B7/24  
MC - E06-D18 G06-C06 G06-D07 G06-F05  
M4 - [01] A313 A349 A422 A423 A425 A429 A430 A940 A960 B614 B720 B744 B831  
B832 B833 C000 C100 C108 C316 C550 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806  
C807 E350 G013 G015 G019 G030 G039 G100 G111 G112 G113 G563 G589 H541  
H542 H543 H581 H582 H583 H584 H589 H602 H603 H608 H609 H641 H642 H643  
J011 J012 J013 J014 J241 J242 J581 J582 J583 K353 K399 K431 K499 M112  
M119 M122 M123 M129 M141 M144 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M280  
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331  
M332 M333 M342 M351 M361 M373 M391 M392 M393 M411 M412 M511 M520 M530  
M531 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M630 M903 Q454 R043 W002 W003 W030  
W031 W032 W033 W034 W326 W334 W336; 07541 07702 40078; 3102-R 1678-D  
PA - (TOKE ) TOSHIBA KK  
PN - JP63191690 A 19880809 DW198837 012pp  
PR - JP19860212558 19860911; JP19860127626 19860602; JP19870039586 19870223  
XA - C1988-116785  
XIC - B41M-005/26 ; C09B-047/00 ; G11B-007/24  
XP - N1988-198611  
AB - J63191690 Optical recording medium contains a recording layer contg.  
phthalocyanine deriv. or naphthalocyanine deriv. of formula (I), (II)  
or (III).  
- In (I)-(III), M = H<sub>2</sub>, divalent metal, metal oxide or metal halide; R =  
sulphonamide (-SO<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)), sulphonic acid (-SO<sub>3</sub>H), sulphonate  
(-SO<sub>3</sub>-), (un)subst. phenyl (Ph-R<sub>3</sub>), alkoxy, (un)-subst. phenoxy  
(OR<sub>4</sub>), silyl (-Si(R<sub>5</sub>)(R<sub>6</sub>)(R<sub>7</sub>)), alkoxyalkyl (-R<sub>8</sub>OR<sub>9</sub>), acyl (-COR<sub>10</sub>) or  
ester (-OCOR<sub>11</sub>), R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = each 1-20C alkyl or alkoxyalkyl; R<sub>3</sub> = H  
or 1-8C alkyl; R<sub>4</sub> = 1-20C alkyl, alkoxyalkyl, (un)subst. phenyl,  
cyclohexyl or ester moiety; R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> = each H, alkyl,  
alkoxyalkyl, (un)subst. phenyl or (un)-subst. phenylalkyl and total  
n<sub>1</sub>-n<sub>4</sub> = 0-12. R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> are not defined in the  
specification.  
- The recording medium records and reproduces information by irradiating  
laser beam to the recording layer.  
- The divalent metal is at least one of Mn, Cu, Zn, etc., the metal  
oxide is at least one of VO, TiO, etc. and metal halide is at least  
one of InCl, AlCl, etc. The recording layer consists of only  
phthalocyanine deriv. or naphthalocyanine deriv. or mixt. of the  
deriv. and resin.  
- A single recording layer is formed on one side of a base of disc  
shape. A recording layer and a reflective metal layer are laminated,  
in order, on one side of the base of disc shape. A reflective metal  
layer and a recording layer are formed on one or both side of a base  
of a disc shape. The recording layer is coated under wet conditions.  
- ADVANTAGE - The recording medium can be mass-produced and has high  
sensitivity.(0/0)

DRL - 1678-D 3102-R

IW - OPTICAL RECORD MEDIUM RECORD LASER BEAM CONTAIN PHTHALOCYANINE  
NAPHTHALOCYANINE DERIVATIVE RECORD LAYER

IKW - OPTICAL RECORD MEDIUM RECORD LASER BEAM CONTAIN PHTHALOCYANINE  
NAPHTHALOCYANINE DERIVATIVE RECORD LAYER

NC - 001

OPD - 1986-06-02

ORD - 1988-08-09

PAW - (TOKE ) TOSHIBA KK

RRL - 07541 07702 40078

TI - Optical recording medium recorded by laser beam - contains  
phthalocyanine or naphthalocyanine deriv. in recording layer

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-191690

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月9日

B 41 M 5/26

C 09 B 47/00

47/08

47/12

47/24

G 11 B 7/24

Y-7265-2H

7537-4H

7537-4H

7537-4H

7537-4H

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑰ 特 願 昭62-39586

⑱ 出 願 昭62(1987)2月23日

優先権主張 ⑲ 昭61(1986)6月2日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 昭61-127626

㉒ 昭61(1986)9月11日 ㉓ 日本(JP) ㉔ 特願 昭61-212558

⑲ 発 明 者 中 川 敏 治 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 発 明 者 佐 藤 周 逸 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑰ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外 2 名

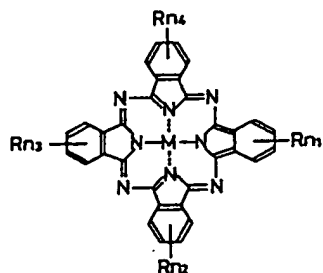
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

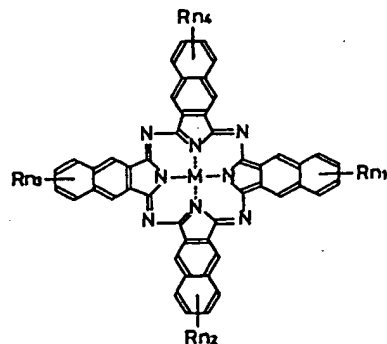
光 記 録 媒 体

## 2. 特許請求の範囲

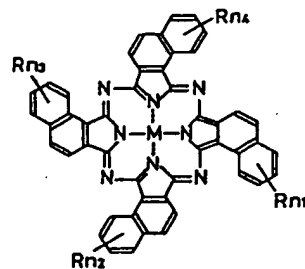
(1) 基板上に形成された記録層にレーザ光を照射して情報の記録・再生を行なう光記録媒体において、上記記録層が下記構造式(I)~(III)で表わされるフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体



...(I)



...(II)



...(III)

(ここで、Mは

H<sub>2</sub>, 2価金属, 金属酸化物又はハロゲン化金属から選択される少なくとも1種,

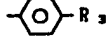
Rは

スルホンアミド基  $-SO_2N(R_1)(R_2)$

[ $R_1, R_2$  は互いに無関係にまたは炭素数 1~20 のアルキル基若しくはアルコシアルキル基],

スルホン酸基  $-SO_3H$ ,

スルホネート基  $-SO_3^-$ ,

フェニル基又は置換フェニル基   $R_3$

[ $R_3$  は H または炭素数 1~8 のアルキル基],

アルコキシル基, フェノキシル基又は置換フェノキシル基  $-OR_4$ ,

[ $R_4$  は炭素数 1~20 のアルキル基, アルコシアルキル基, フェニル基, 置換フェニル基, シクロヘキシル基, エステル残基],

シリル基  $-Si(R_5)(R_6)(R_7)$

[ $R_5, R_6, R_7$  は互いに無関係に H, アルキル基, アルコシアルキル基, フェニル基, 置換フェニル基, フェニルアルキル基, 置換フェニルアルキル基],

アルコシアルキル基  $-R_8OR_9$ ,

アシル基  $-COR_{10}$ ,

エステル残基  $-OCOR_{11}$

1 項記載の光記録媒体。

(5) 円盤形状の基板の片側又は両側に、反射用金属層及び記録層を順次積層して設けたことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

(6) 円盤形状の基板の片側に、記録層及び反射用金属層を順次積層して設けたことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

(7) 記録層がフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体のみからなるか、又はこれらと樹脂との混合物からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

(8) 記録層が湿式塗布されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [発明の目的]

#### (産業上の利用分野)

本発明はレーザ光によって情報を記録・再生することのできる光記録媒体に関する。

から選択される少なくとも 1 種であり、これらはフタロシアニン骨格又はナフタロシアニン骨格を構成するベンゼン環又はナフタリン環の任意の位置に置換し、 $n_1 \sim n_4$  の合計は 0~12。) を含有することを特徴とする光記録媒体。

(2) 他の置換基として、アルキル基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子から選択される少なくとも 1 種が、フタロシアニン骨格又はナフタロシアニン骨格を構成するベンゼン環又はナフタリン環の任意の位置に、合計で 1~12 置換していることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

(3) 2 価金属が Mn, Cu, Zn 等から選択される少なくとも 1 種、金属酸化物が V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> 等から選択される少なくとも 1 種、ハロゲン化金属が InCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> 等から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

(4) 円盤形状の基板の片側に、記録層を単層構造で設けたことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

#### (従来の技術)

光記録媒体はガラス又はプラスチックからなる透明基板上に記録層が形成された構造を有している。そして、情報の記録は記録膜の特定領域に選択的にレーザ光を照射し、その領域の記録膜に融解、熱分解等の変化を起させて情報信号となる孔又は凹部を形成させることにより行なわれる。また、再生はレーザ光を照射した際に、上記のような孔又は凹部が形成された情報記録部分と非記録部分とで生じる反射率の差等を検出することにより行なわれる。

このような光記録媒体の記録膜としては、従来、金属、金属酸化物又はハロゲン化金属を含有するフタロシアニン化合物の蒸着膜が提案されている(例えば特開昭 55-97033 号公報)。こうしたフタロシアニン化合物は、500℃以下で融解、熱分解を起し、しかも熱伝導率、熱拡散率及び比熱が小さいという優れた熱的特性を有するので、高感度の記録の可能性が期待されている。

しかしながら、現在までに開発されている高出

力の半導体レーザーの発振波長が 830nm であるのに対し、従来提案されているフタロシアニン化合物の多くは光吸収ピークが 800nm 以下であり、両者の間に十分な整合がとれていない。このため、レーザー光を照射しても記録層による吸収が十分ではない。したがって、こうした従来の光記録媒体では高感度の記録が達成できなかった。

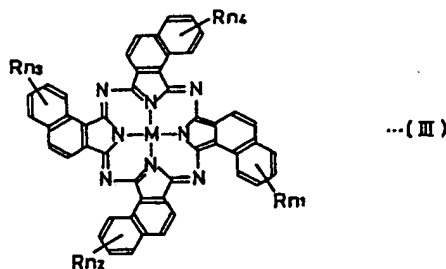
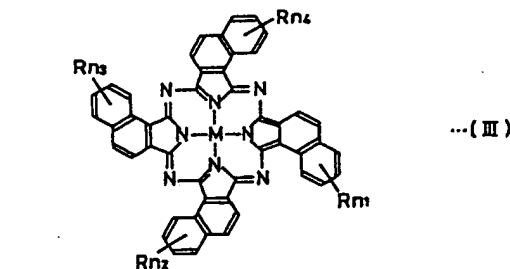
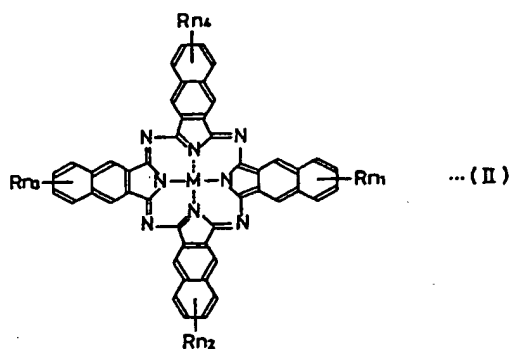
また、従来の光記録媒体における記録層は蒸着法により形成されており、量産性に劣るため、量産性に優れた湿式塗布法で成膜できる記録層が要望されていた。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、半導体レーザーの発振波長と十分に整合のとれた吸収ピークを有し、かつ湿式塗布法で成膜することも可能な記録層を用いることにより高感度の記録が可能でしかも量産性の高い光記録媒体を提供することを目的とする。

#### [発明の構成]

##### (問題点を解決するための手段)

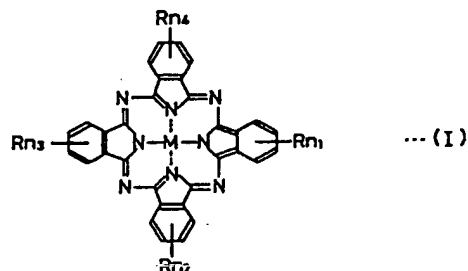


(ここで、Mは

H<sub>2</sub>, 2価金属、金属酸化物又はハロゲン化金属から選択される少なくとも1種、

Rは

本発明の光記録媒体は、基板上に形成された記録層にレーザー光を照射して情報の記録・再生を行なう光記録媒体において、上記記録層が下記構造式 (I) ~ (III) で表わされるフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体

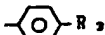


スルホンアミド基 -SO<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)

[R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> は互いに無関係にまたは炭素数 1~20 のアルキル基若しくはアルコキシアアルキル基],

スルホン酸基 -SO<sub>3</sub>H,

スルホネート基 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

フェニル基又は置換フェニル基  R,

[R<sub>3</sub> は H または炭素数 1~8 のアルキル基],

アルコキシ基, フェノキシ基又は置換フェノキシ基 -OR<sub>4</sub>

[R<sub>4</sub> は炭素数 1~20 のアルキル基, アルコキシアアルキル基, フェニル基, 置換フェニル基, シクロヘキシル基, エステル残基],

シリル基 -Si(R<sub>5</sub>)(R<sub>6</sub>)(R<sub>7</sub>)

[R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> は互いに無関係に H, アルキル基, アルコキシアアルキル基, フェニル基, 置換フェニル基, フェニルアルキル基, 置換フェニルアルキル基],


アルコキシアアルキル基 -R<sub>8</sub>OR<sub>9</sub>,

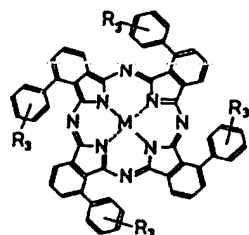
アシル基 -COR<sub>10</sub>,

エステル残基 -OCOR<sub>11</sub>

から選択される少なくとも1種であり、これらはフタロシアニン骨格又はナフタロシアニン骨格を構成するベンゼン環又はナフタリン環の任意の位置に置換し、 $n_1 \sim n_4$ の合計は0~12。)を含有することを特徴とするものである。

置換基としてフェニル基又は置換フェニル基

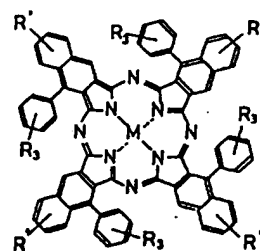
-R<sub>3</sub>を有するフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体としては例えば以下の構造式で示すものが挙げられる。



コキシル基、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニルアミノ基から選択される少なくとも1種で置換されているものをいう。

アルコキシル基、フェノキシル基又は置換フェノキシル基 -OR<sub>4</sub>としては、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、ネオペンチルキシ基、フェノキシ基、(1-メチル-2-フェニル)エチルフェノキシ基等が挙げられる。

シリル基 -Si(R<sub>5</sub>)(R<sub>6</sub>)(R<sub>7</sub>)としては、具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、ジメチルアミルシリル基、ジメチルシクロヘキシルシリル基、ジエチルフェニルシリル基、ジエチル-p-クロロフェニルシリル基、ジメチル-p-クロロフェニルシリル基、ジメチル-p-ブロモフェニルシリル基、ジメチル-p-クロロベンジルシリル基、メチルエチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリベンジルシリル基、ジエチルシリル



(ただし、R'はH、炭素数1~8のアルキル基、又はその他の置換基)。

フェニル基、置換フェニル基が上記構造式で示される位置に置換したフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体は、他の位置に置換してものと比べて、最大吸収波長がより長波長側にシフトし、かつ溶媒可溶性も高いため、本発明における光記録媒体の材料としてより好ましい。

上記 R<sub>4</sub>のうち置換フェニル基、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>のうち置換フェニル基、置換フェニルアルキル基は、フェニル基又はフェニルアルキル基のベンゼン環が、更にハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアル

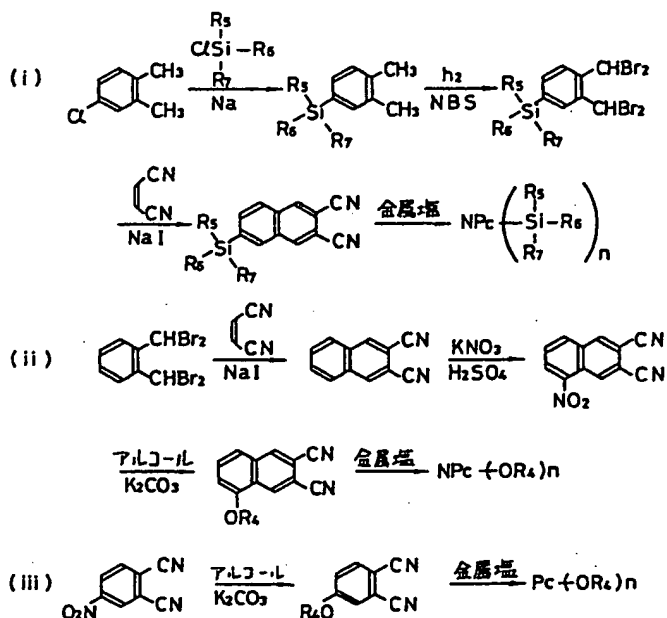
ル基、ジフェニルシリル基等が挙げられる。

本発明において、上記のような各置換基はフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体を構成するベンゼン環又はナフタリン環の任意の位置に合計で1~12個置換することができる。ただし、置換基がフェニル基、置換フェニル基、シリル基である場合には、置換基の数は1~4であることがより好ましい。

なお、本発明におけるフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体は、上記の各置換基のほかに、アルキル基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子から選択される少なくとも1種が、フタロシアニン骨格又はナフタロシアニン骨格を構成するベンゼン環又はナフタリン環の任意の位置に、合計で1~12置換していてもよい。

以上のようなフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体は、例えば以下の①、②のような方法により合成することができる。なお、以下においてフタロシアニン骨格はPc、ナフタロシアニン骨格はNPcで示す。

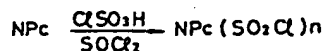
①まず、目的とする置換基を導入したジニトリル（ジシアノベンゼン又はジシアノナフタレン）を合成する。このようなジニトリルを合成するには、例えば、⑩Wurtz-Fittig反応により目的とする置換基を導入した $\alpha$ -キシレンを合成し、そのメチル基を光反応によりジブロモ化し、フマロニトリルで環化反応を行なう。；⑪ $\alpha$ -キシレンのメチル基をジブロモ化し、フマロニトリルで環化反応を行なってジシアノナフタレンを合成した後、ニトロ基を導入し、更にニトロ基を目的とする置換基と置換する。；という方法が挙げられる。次に、目的とする置換基を導入したジニトリルと、金属塩、金属酸化物、金属アセチルアセテート、尿素等とを溶媒中で混合し、200～250℃程度で加熱攪拌した後、カラムクロマトグラフィーにより分離し、目的とする置換基が導入されたフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体を単離する。このような合成法の具体例を以下に示す。



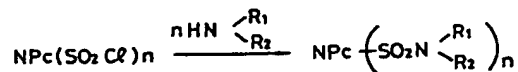
以上に例示したほか、スルホンアミド基等を導入したフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体も同様に合成できる。なお、上記の合成法において、ジニトリルと金属塩とを加熱攪拌する際、目的とする置換基を有するジニトリルと

もに、置換基のないジニトリルや目的とする置換基以外の置換基を有するジニトリルを配合することにより、目的とする置換基の数を調節することができる。

②例えば、スルホンアミド基、スルホン酸基、スルホネート基を有するフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体は、フタロシアニン骨格又はナフタロシアニン骨格を形成した後、以下に示す方法により目的とする置換基を導入することにより合成することができる。まず、例えばナフタロシアニン骨格に、クロロスルホン酸のみ又はクロロスルホン酸とチオニルクロリドとを反応させてナフタロシアニンスルホンクロリドを生成させる。

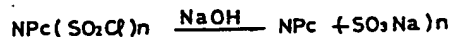


次に、ナフタロシアニンスルホンクロリドに1級アミン若しくは2級アミン又はこれらの混合物を反応させてナフタロシアニンスルホンアミドを生成させる。



ここで、1級アミンとしては例えばブチルアミン、オクチルアミン、ヘキサデシルアミン、 $\beta$ -メトキシエチルアミン、 $\beta$ -メトキシエチルアミン、 $\gamma$ -メトキシプロピルアミン、 $\gamma$ -エトキシプロピルアミン等が、また2級アミンとしては例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン等がそれぞれ挙げられる。

また、ナフタロシアニンスルホンクロリドと $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 等のアルカリとを水中で反応させることにより、ナフタロシアニンスルホン酸のアルカリ塩を合成することができる。



更に、ナフタロシアニンスルホン酸のアルカリ塩を塩酸酸性処理することにより、ナフタロシアニンスルホン酸を遊離させることができる。

なお、②の合成法において、予めフタロシアニ

ン骨格又はナフタロシアニン骨格に他の置換基を導入しておいてもよい。また、ナフタロシアニン(又はフタロシアニン)スルホニルクロリドのクロスルホニル基の一部のみをアミンと反応させてスルホンアミド化し、残存したクロスルホニル基をスルホン酸塩又はスルホン酸に変えることにより、目的とする置換基の数を調節することができる。

本発明の光記録媒体は、円盤形状の基板上に記録層が形成されていれば所期の目的を達成することができる。したがって、円盤形状の基板の片側に、記録層を単層構造で設けたものでもよい。また、記録層からの反射率を高めるために、例えば円盤形状の基板の片側又は両側に、反射用金属層及び記録層を順次積層して設けた構造、又は円盤形状の基板の片側に、記録層及び反射用金属層を順次積層して設けた構造としてもよい。

基板としては、情報の記録・再生に使用する半導体レーザの発振波長に対して透明な材料、例えばガラス、ポリメチルメタクリレート、ポリサル

更に、スルホン酸基又はスルホネート基を有するフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体の場合には、これらを単独で又は混合して水と有機溶媒との混合溶媒に溶解し、上記と同様な湿式塗布法により記録膜を形成することができる。

上記のような湿式塗布法では、その溶液にフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体のほかに、例えばポリスチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ニトロセルロース等の樹脂バインダーを添加してもよい。

このような湿式塗布法で記録膜を形成すれば、蒸着法に比べて量産性が高くなり、光記録媒体の価格を低減することができる。また、スルホン酸基又はスルホネート基を有するフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体は水とアルコール系溶媒との混合溶媒への溶解性が良好であるため、PMMA、ポリカーボネート等の材質からなるインジェクション基板に塗布するのに適している。

本発明の光記録媒体への情報の記録・再生は以

フォン、ポリカーボネート、ポリ-4-メチルペンテン-1等が用いられる。また、反射用金属層としては、Al, Ag, Cu, Au, Bi等の金属、又はTe, Se等のカルコゲン系誘導体を用いられる。

基板上への記録層の形成方法としては、種々の方法を採用することができる。

例えば、置換基のないナフタロシアニン化合物の場合には、蒸着法により記録層を形成する。この蒸着は、真空度 $10^{-3} \sim 10^{-6}$  Torrの雰囲気中で加熱ポット温度を $400 \sim 700$  °Cに上げるにより容易に行なうことができる。なお、置換基を有するフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体の場合にも上記と同様に蒸着法を用いることができる。

置換基を有するフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体の場合には、これら単独で又は混合して有機溶剤に溶解し、湿式塗布法、例えばバーコーティング法、スピニング法、ロールコーティング法、ディッピング法等により記録層を形成することができる。

下のようにして行なわれる。

まず、記録は光記録媒体を回転させながら、情報信号に従って変調されたパルス状の半導体レーザ光を記録層面に焦点を合わせて照射することにより時系列的に行なわれる。この際、情報信号は記録層中に孔(ビット)として形成されるため、この光記録媒体は長期保存を行なうためのアーカイバル・メモリに適している。

また、記録された信号の再生は、低パワー(1mW以下)の半導体レーザの連続光を案内溝に沿って掃引させ、反射率の変化として信号を検知することにより行なわれる。この際、ドロップアウトやバーストエラーを少なくするために、レーザ光は基板側から記録層へ照射することが望ましい。

#### (作用)

本発明の光記録媒体の記録層に用いられる、所定の置換基を有するフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体は大きな $\pi$ 共役系をもち、半導体レーザの発振波長(750~850nm)領域に強い吸収をもつため、情報を記録する際のレーザ



エネルギーが小さくてすむ。また、記録層による反射率が十分高いので、記録層に重ねて反射用金属層を形成しなくても、再生が可能であり、再生信号の C/N比や S/N比も優れている。また、これらの誘導体は高温高湿における安定性が高く、長期信頼性に優れている。更に、記録層の形成に湿式塗布法を用いた場合には、蒸着法に比べて量産性が高く、光記録媒体の単価も安くなる。特に、湿式塗布法において水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることができる場合には、PMMA、ポリカーボネート等の材質からなるインジェクション基板に直接湿式塗布できるため、量産性の向上が著しい。なお、種々の樹脂バインダーとともに用いた場合でも、これらの樹脂バインダーとの相溶性が良好であり、上記のようなフタロシアニン誘導体又はナフタロシアニン誘導体が樹脂バインダー中に均一に溶解して、C/N比の低下や記録感度のバラツキを生じることもない。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

AICIナフタロシアニンにクロロスルホン酸とチオニルクロリドとを順次反応させ、AICIナフタロシアニンスルホンクロリドを生成させた。これを氷水中に流し込んで沈殿させた後、氷水で洗浄した。

このAICIナフタロシアニンスルホンクロリドが沈殿している氷水中にジ-n-ブチルアミンを加え、NaHCO<sub>3</sub>で処理してタール状のAICIナフタロシアニンスルホンアミドを生成させた。これを過剰の希塩酸で処理することによりAICIナフタロシアニンスルホンアミドを精製した。この精製物にはジ-n-ブチルスルホンアミド基が約3個導入されていた。

つづいて、2P法によりブリググループ加工が施された厚さ1.2mm、外径130mm、センター穴の直径15mmのPMMA基板上に、AICIナフタロシアニンスルホンアミドのクロロホルム溶液をスピナー法により塗布した。この結果、基板上に膜厚0.1μmの記録層が形成された。次いで、上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て、波

#### 実施例1

まず、インジェクション成形によりブリググループ加工が施された厚さ1.2mm、外径130mm、センター穴の直径15mmのポリメチルメタクリレート(PMMA)基板を蒸着装置内に装入し、真空度約10<sup>-6</sup>Torr、タンタルボート温度約600℃、蒸着スピード約10Å/secの条件で膜厚約800ÅのAICIナフタロシアニンを蒸着した。

この薄膜の吸収、反射スペクトルを第1図に示す。第1図から明らかなように、AICIナフタロシアニン薄膜は830nmにおいて高い吸収率及び反射率を有し、半導体レーザーによる光記録層として優れていることがわかる。

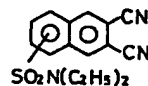
次に、上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て、波長830nmの半導体レーザーによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果、4mW、100nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。また、0.5mWの再生光で十分に再生が行なえた。

#### 実施例2

波長830nmの半導体レーザーによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果、5mW、500nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。また、0.5mW、再生光で十分に再生が行なえた。また、C/Nも55~80dBと高かった。

#### 実施例3

まず、下記構造式のジニトリル10g、



Cuアセチルアセトネート5g、CuO2.5g、尿素5g及び触媒量のアンモニウムモリブデートの混合物を75mlのトリクロロベンゼン中、200℃で4時間攪拌した。

次に、カラム担体としてシリカゲル、展開液としてクロロホルム・メタノール混合溶媒を用い、カラムクロマトグラフィーにより、上記反応混合物から目的物質であるCuナフタロシアニンテトラスルホンアミドを2g単離した。

つづいて、2P法によりブリググループ加工が施さ

れた厚さ1.2mm, 外径130mm, センター穴の直径15mmのPMMA基板上に, Cuナフタロシアンニテトラスルホンアミドのクロロホルム溶液をスピナー法により塗布した。この結果, 基板上に膜厚0.1μmの記録層が形成された。次いで, 上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て, 波長830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果, 8mW, 500nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。また, 0.5mWの再生光で十分に再生が行なえた。また, C/Nも55~80dBと高かった。

#### 実施例4

V0ナフタロシアンにクロロスルホン酸を反応させ, スルホン酸基を含有するV0ナフタロシアンスルホンクロリドを生成させた。これを氷水中に流し込んで沈殿させた後, 氷水で洗浄した。

このスルホン酸基含有V0ナフタロシアンスルホンクロリドとn-ブチルアミンとを室温で反応させて, スルホン酸基含有V0ナフタロシアンスルホンアミドを生成させた。その後, 希塩酸処

レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果, 4mW, 100nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。また, 0.5mWの再生光で十分に再生が行なえた。

#### 実施例5

実施例4と同様にV0ナフタロシアンにクロロスルホン酸を反応させて生成したスルホン酸基含有V0ナフタロシアンスルホンクロリドをNaOHで処理することにより, V0ナフタロシアニンのスルホン酸塩を得た。この水溶液を塩酸酸性とすることによりV0ナフタロシアンスルホン酸を遊離させた。

つづいて, インジェクション法によりブリググループ加工が施された厚さ1.2mm, 外径130mm, センター穴の直径15mmのPMMA基板上に, V0ナフタロシアンスルホン酸を水・IPA混合溶媒に溶解した溶液をスピナー法により塗布した。次いで, 上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て, 波長830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果, 4mW,

水洗を行なった後, メタノール・水混合溶媒で目的のスルホン酸基含有V0ナフタロシアンスルホンアミドを抽出した。この抽出物にはV0ナフタロシアン骨格に対してスルホン酸基が約1個, スルホンアミド基が約2個導入されていた。

つづいて, インジェクション法によりブリググループ加工が施された厚さ1.2mm, 外径130mm, センター穴の直径15mmのPMMA基板上に, スルホン酸基含有V0ナフタロシアンスルホンアミドをわずかに水を含むイソプロピルアルコール(IPA)に溶解した溶液をスピナー法により塗布した。この結果, 基板上に膜厚約1200Åの記録層が形成された。

この記録層の吸収・反射スペクトルを第2図に示す。第2図から明らかのように, この記録層は830nmにおいて高い吸収率及び反射率を有し, 半導体レーザによる光記録層として優れていることがわかる。

次いで, 上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て, 波長830nmの半導体

100nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。

#### 実施例6

V0テトラネオペンチキナフタロシアンにクロロスルホン酸を反応させて生成したスルホン酸基含有V0テトラネオペンチキナフタロシアンスルホンクロリドをNaOHで処理することにより, V0テトラネオペンチキナフタロシアニンのスルホン酸塩を得た。この水溶液を塩酸酸性とすることによりV0テトラネオペンチキナフタロシアンスルホン酸を遊離させた。

つづいて, インジェクション法によりブリググループ加工が施された厚さ1.2mm, 外径130mm, センター穴の直径15mmのPMMA基板上に, V0テトラネオペンチキナフタロシアンスルホン酸を水・IPA混合溶媒に溶解した溶液をスピナー法により塗布した。次いで, 上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て, 波長830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果, 4mW, 100nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。

## 実施例 7

まず、1-フェニル-2,3-ナフタレンジカルボニル 1重量部と塩化マンガン ( $MnCl_2$ ) 1重量部とを尿素 6重量部中、触媒量のアンモニウムモリブデートの存在下で 230℃、1時間加熱処理した後、更に 270～280℃、1時間加熱した。この反応混合物を希塩酸で洗った後、担体としてシリカゲル、展開液としてクロロホルムを用い、カラムクロマトグラフィーにより目的物質であるマンガナーテトラ-1-フェニルナフトロシアニンを単離した。このマンガナーテトラ-1-フェニルナフトロシアニンの  $\lambda_{max}$  は 860nm、そのときのモル吸光係数  $\log \epsilon$  は 5.03であった。

次に、2P法で製造され、ブリググループ加工が施された厚さ1.2mm、外径130mm、センター穴の径15mmのPMMA基板上に、スピナーにより前記マンガナーテトラ-1-フェニルナフトロシアニンのベンゼン溶液を塗布して厚さ 0.1 $\mu$ m の記録層を形成した。

次いで、得られた基板2枚をスペーサを介して

$\log \epsilon$  は 5.17であった。

次に、2P法で製造され、ブリググループ加工が施された厚さ1.2mm、外径130mm、センター穴の径15mmのPMMA基板上に蒸着法により膜厚約 800ÅのAl反射膜を設けた後、スピナーにより前記バナジルーテトラ-7-t-ブチルテトラ-1-(p-t-ブチルフェニル)ナフトロシアニンのベンゼン溶液を塗布して厚さ 0.1 $\mu$ m の記録層を形成した。

次いで、得られた基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て、波長 830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果、4mW、500nsecの照射パルスで十分に記録できた。また、0.5mWの再生光で十分に再生でき、C/Nは55～80dBと高かった。

## 実施例 9～11

上記実施例 7、8 では記録層として、マンガナーテトラ-1-フェニルナフトロシアニン又はバナジルーテトラ-7-t-ブチルテトラ-1-(p-t-ブチルフェニル)ナフトロシアニンを用いたが、これに限らず記録層としては下記表に示すようなものを

エアサンドイッチ構造に組立て、波長 830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果、5mW、500nsecの照射パルスで十分に記録できた。また、0.5mWの再生光で十分に再生でき、C/Nは50dBであった。

## 実施例 8

まず、パラ-t-ブチルフェニルプロピオン酸を無水酢酸中で 3時間加熱することにより、7-t-ブチル-1-(p-t-ブチルフェニル)-2,3-ナフタレンジカルボキシル無水物を得た。これを尿素でイミド化した後、アンモノリシスにより7-t-ブチル-1-(p-t-ブチルフェニル)-2,3-ナフタレンジカルボニトリルを得た。更に、このジニトリルと塩化バナジウム ( $VCl_3$ ) とを尿素中、触媒量のアンモニウムモリブデートの存在下で 270～280℃、1時間加熱することにより、バナジルーテトラ-7-t-ブチルテトラ-1-(p-t-ブチルフェニル)ナフトロシアニンを得た。このバナジルーテトラ-7-t-ブチルテトラ-1-(p-t-ブチルフェニル)ナフトロシアニンの  $\lambda_{max}$  は 845nm、そのときのモル吸光係数

用いることができる。なお、下記表には各誘導体の  $\lambda_{max}$  及び  $\log \epsilon$  を併記する。

	誘 導 体	$\lambda_{max}$ (nm)	$\log \epsilon$
実施例 9	銅-テトラ-1-フェニル ナフトロシアニン	805	5.15
実施例10	バナジルーテトラ-1-フェニル ナフトロシアニン	850	4.65
実施例11	銅-テトラ-7-t-ブチル テトラ-1-(p-t-ブチルフェニル) ナフトロシアニン	810	5.17

## 実施例 12

まず、4-クロロ-o-キシレン100gとトリ-n-ブチルクロシラン 80gとを無水ベンゼン500g中に溶解し、溶液の温度が50℃以上に上がらないように金属ナトリウム 40gを少しずつ添加した。この反応混合物をそのまま24時間放置した後、減圧蒸留して4-トリ-n-ブチルシリル-o-キシレンを70%の収率で単離した。

このo-キシレン誘導体50g、N-ブロムコハク酸イミド280g及び過酸化ベンゾイル2gを四塩化炭素 1 l 中、白熱ランプ照射下で12時間加熱還流した。冷却後、固形分をろ去し、ろ液より四塩化炭素を

留去した。その残留物にn-ヘキサンを添加して攪拌した後、析出物である $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha'$ -テトラブロモキシレンのトリ-n-ブチルシリル化物をろ取した。

この $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha'$ -テトラブロモキシレン誘導体40g、フマロニトリル7.8g及びヨウ化ナトリウム100gをジメチルホルムアミド(DMF) 300ml中で混合し、70~80℃で7時間加熱攪拌した。冷却後、反応混合物を水1000ml中に投入し、10%重硫酸ナトリウム15mlを添加した後、トルエンで抽出した。この抽出物をベンゼン-石油エーテル中で再結晶させて精製し、2,3-ジシアノ-8-トリ-n-ブチルシリルナフタレンを得た。

このジニトリル20g、三酸化バナジウム7g及びアンモニウムメタバナデート0.02gをプロモナフタレン 200ml中で1時間還流した。反応混合物からカラムクロマトグラフィーにより緑色を呈するV0テトラシリルナフタロシアニン8gを単離した。

次に、2P法によりブリグループ加工が施された厚さ1.2mm、外径130mm、センター穴の直径15mmの

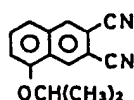
23-テトラネオペントキシフタロシアニンを得た。

次に、2P法によりブリグループ加工が施された厚さ1.2mm、外径130mm、センター穴の直径15mmのPMMA基板上に、2,8,18,23-テトラネオペントキシフタロシアニンのクロロホルム溶液をスピンナー法により塗布した。この結果、基板上に膜厚0.1 $\mu$ mの記録層が形成された。

次いで、上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て、波長830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果、9mW、500nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。また、0.5mWの再生光で十分に再生が行なえた。また、C/Nも55~80dBと高かった。

#### 実施例14

まず、5-イソプロポキシ-2,3-ナフタレンジカルボニトリル



PMMA基板上に、V0テトラシリルナフタロシアニンのクロロホルム溶液をスピンナー法により塗布した。この結果、基板上に膜厚0.1 $\mu$ mの記録層が形成された。

この記録層の吸収・反射スペクトルを測定したところ、波長830nmでの吸収率は50%、反射率は30%であった。

次いで、上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て、波長830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果、8mW、500nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。また、0.5mWの再生光で十分に再生が行なえた。また、C/Nも55~80dBと高かった。

#### 実施例13

まず、4-ニトロフタロニトリルとネオペンチルアルコールとをDMF中、炭酸カリウムの存在下で反応させ、4-ネオペントキシフタロニトリルを得た。この4-ネオペントキシフタロニトリル及び三酸化バナジウムをエタノール中、ジアザビスクロナノン(DBN)の存在下で加熱反応させて2,8,18,

と、三酸化バナジウム、アンモニウムモリブデート及び尿素とを、プロモナフタレン中、約200℃で反応させてテトライソプロポキシナフタロシアニンを得た。

次に、2P法によりブリグループ加工が施された厚さ1.2mm、外径130mm、センター穴の直径15mmのPMMA基板上に、テトライソプロポキシナフタロシアニンのクロロホルム溶液をスピンナー法により塗布した。この結果、基板上に膜厚0.1 $\mu$ mの記録層が形成された。

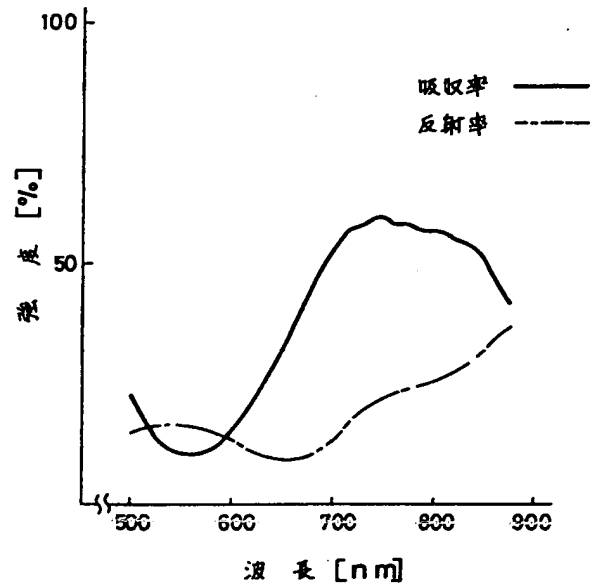
次いで、上記基板2枚をスペーサを介してエアサンドイッチ構造に組立て、波長830nmの半導体レーザによる矩形波の記録・再生実験を試みた。その結果、9mW、500nsecの照射パルスで十分に記録が行なえた。また、0.5mWの再生光で十分に再生が行なえた。また、C/Nも55~80dBと高かった。

#### 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、量産性よく製造でき、しかも高感度の光記録媒体を提供できるものである。

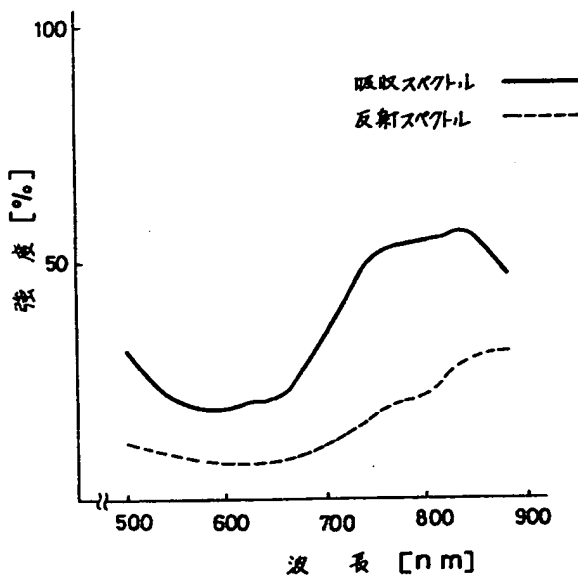
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1における光記録媒体のAlClナフタロシニンからなる記録層の吸収率及び反射率のスペクトル図、第2図は本発明の実施例4における光記録媒体のVOナフタロシニンスルホンアミド(スルホン酸基含有)からなる記録層の吸収率及び反射率のスペクトル図である。



第1図

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第2図

## 手続補正書

昭和 62. 3. 31 日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

## 1. 事件の表示

特願昭62-39586号

## 2. 発明の名称

光記録媒体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
(307) 株式会社 東芝

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 UBEビル  
〒100 電話 03(502)3181 (大代表)  
氏名 弁理士 鈴江 武彦 (5847)

## 5. 自発補正

## 6. 補正の対象

明細書

方式  
審査

特許  
62.3.31  
印刷済

7. 補正の内容

(1) 明細書第3頁第2行目に「無関係にまた  
は」とあるを、「無関係にHまたは」と訂正す  
る。

(2) 明細書第10頁第2行目に「無関係にまた  
は」とあるを、「無関係にHまたは」と訂正す  
る。